

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06264021 A**

(43) Date of publication of application: **20.09.94**

(51) Int. Cl.

C09D127/12
C09D171/03

(21) Application number: **05056863**

(22) Date of filing: **17.03.93**

(71) Applicant: **DAIKIN IND LTD**

(72) Inventor: **TOMIHASHI NOBUYUKI**
TERASAKA SEITARO

(54) **FLUORORUBBER COATING COMPOSITION
AND METHOD FOR MODIFYING SUBSTRATE
SURFACE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compsn. which imparts a long-durable nonstickiness to a substrate and which still retains the characteristics of a fluororubber such as elasticity, heat resistance, and chemical resistance.

CONSTITUTION: This coating compsn. contains a fluororubber having CH₂ groups in the main chain, a

fluoropolyether oil having functional groups which form chemical bonds with the rubber when heated, a vulcanizing agent optionally together with a vulcanizing aid, and a medium and is applied to a substrate and heated to impart a long-durable nonstickiness to the surface of the substrate.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 2 6 4 0 2 1

(43) 公開日 平成6年(1994)9月20日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 127/12	P F J	9166 - 4 J		
171/03	P L Q	9167 - 4 J		

、審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 5 6 8 6 3

(22) 出願日 平成5年(1993)3月17日

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅
田センタービル

(72) 発明者 富橋 信行

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工
業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 寺坂 清太郎

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工
業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム塗料組成物および基材表面の改質方法

(57) 【要約】

【目的】 フッ素ゴムの有する弾性、耐熱性および耐薬品性等の特性を損なうことなく基材に耐久的な非粘着性を付与し得るフッ素ゴム塗料組成物を提供する。

【構成】 該組成物は、(a)主鎖に $-CH_2-$ 基を有するフッ素ゴム、(b)加熱により、フッ素ゴム(a)と化学結合が可能な官能基を有するフルオロポリエーテル系フッ素オイル、(c)加硫剤および任意的に加硫助剤、並びに(d)媒体を含んでなる。基材に該組成物を塗布し、加熱することにより基材表面に耐久的な非粘着性を付与し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の成分:

- (a) 主鎖に $-\text{CH}_2-$ 基を有するフッ素ゴム;
 (b) 主鎖に $-\text{CH}_2-$ 基を有するフッ素ゴム(a)と加熱により化学結合が可能な官能基を有するフルオロポリエーテル系フッ素オイル;
 (c) 加硫剤および任意的に加硫助剤;および
 (d) 媒体;
- を含んでなるフッ素ゴム塗料組成物。

【請求項2】 成分(a)のフッ素ゴム、成分(b)のフルオロポリエーテル系フッ素オイルおよび成分(d)の媒体を含んでなる液と、成分(c)の加硫剤、任意的な加硫助剤、および成分(d)の媒体を含んでなる液とを組成物の使用直前に混合することからなる請求項1に記載のフッ素ゴム塗料組成物の製造方法。

【請求項3】 基材の表面に請求項(1)の組成物を塗布し、焼付けることからなる基材表面の改質方法。

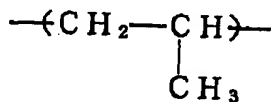
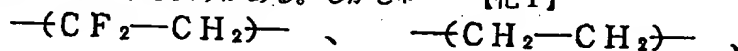
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフッ素ゴム塗料組成物および基材の表面改質方法に関し、詳しくはフッ素ゴムを主成分とする塗料組成物および該組成物を用いる基材表面の改質方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ゴム弾性を有しかつ耐化学薬品性と耐熱性に優れるフッ素ゴムは多くの分野で用いられている。一方複写機定着ローラーなど薬剤等との接触頻度が高い物品の表面は高い非粘着性(撥水性および撥油性)が要求される。通常のフッ素ゴムは非粘着性の面では十分とは言えない。そこでこれを改良する試みがいくつかなされている。例えばフッ素ゴムにポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン/パーフルオアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)等のフッ素樹脂を配合し、フッ素樹脂の非粘着性を利用して目的を達成しようとする試みがある。しかし*



で表される群より選択される少くとも一つの繰返し単位と、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、含フッ素ビニルエーテル、クロロトリフルオロエチ

* フッ素樹脂の粒径や高融点のため改変フッ素ゴムの表面の光沢が悪く、ザラツキやクラックが生じる。クラックからの薬液の浸透によるフッ素ゴム母体の物性劣化も起こり得る。フッ素ゴムに通常の未変性のフッ素オイル(またはシリコンオイル)を配合し、フッ素オイルを母材表面にブリードさせて非粘着性を付与させる方法もあるが、この場合には表面に存在するフッ素オイルが、該フッ素オイルに可溶性溶剤や他物質との接触等によって次第に除去されるので恒久的な効果は期待できない。フッ素ゴムの中には非粘着性に優れるパーフルオロゴムがあるが塗料化が困難で、塗料焼付による加硫が困難である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 フッ素ゴムの有する弾性、耐熱性および耐薬品性等の特性を損うことなく基材に耐久的な非粘着性を付与し得る、フッ素ゴム塗料組成物を提供することを目的とする。

【0004】

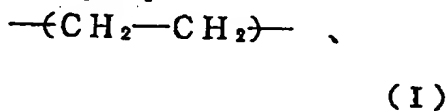
【課題を解決するための手段】 本発明の第一の要旨は、以下の成分

- (a) 主鎖に $-\text{CH}_2-$ 基を有するフッ素ゴム;
 (b) (a)の主鎖に $-\text{CH}_2-$ 基を有するフッ素ゴムと加熱により化学結合が可能な官能基を有するフルオロポリエーテル系フッ素オイル;
 (c) 加硫剤および任意的に加硫助剤;および
 (d) 媒体;

を含んでなるフッ素ゴム塗料組成物よりなる。これらの組成物は、特に塗料として好適である。本発明の第二の要旨は上記組成物を基材表面に塗布し焼付てなる基材の表面改質方法に関する。

【0005】 本発明の組成物に用いるフッ素ゴムは主鎖に $-\text{CH}_2-$ 基を有することが必要である。すなわち本発明の組成物に用いるフッ素ゴムは $-\text{CH}_2-$ 基を有する繰返し単位として、ビニリデンフルオリド、エチレン、プロペン等に基づく単位、

【化1】

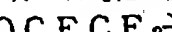
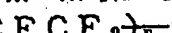


レン、ペンタフルオロプロペンに基づく単位、

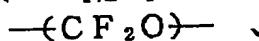
【化2】



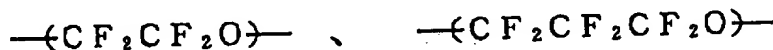
す。)、



☆【０００６】本発明の組成物は、加熱により、上記主鎖に $-\text{CH}_2-$ 基を有するフッ素ゴムと化学結合が可能な官能基を有するフルオロポリエーテル系オイルを含む。フルオロエーテル系オイルは主鎖が、



(III)



◆ 挙げることができる。該官能基はフッ素オイル分子の末端にあってもよく側鎖にあってもよい。フッ素オイル分子が2個以上の(a)のフッ素ゴムと化学結合し得る官能基を有するとフッ素ゴム(a)の加硫(架橋)が起こるので好ましくない。上記官能基は、式(III)で表されるフルオロポリエーテル繰返し単位よりなる主鎖に、直接結合するか或は、



を介して結合する。これ等の官能基を有するフッ素オイルは150~250℃に加熱すると主鎖に $-CH_2-$ を有するフッ素ゴムと反応して、それに結合する。

【0007】上記変性フルオロポリエーテル系フッ素オイル(b)は、主鎖に $-CH_2-$ 基を有するフッ素ゴム(a) 100重量部に対して0.1~50重量部、好ましくは1~10重量部用いる。0.1重量部より少くとも非粘着性の発現に乏しく、50重量部を超えると(a)のフッ素ゴムとの配合が困難になり、加硫物のゴムとして



の物性が低下し実用性に乏しくなる。

【0008】本発明の組成物はフッ素ゴム用加硫剤を用いる。好ましい加硫剤としては、例えば

(1) トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、エタノールアミン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-2-スビロ[5, 5]-ウンデカン等の脂肪族ポリアミンおよびその塩、ジアミノジフェニルメタン、キシリレンジアミン、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン。

ンおよびその塩、変性ポリアミン、ポリアミドアミン等のポリアミン化合物;

(2)ビスフェノールAF、ヒドロキノン等のフェノール誘導体、フェノール樹脂等エノール型水酸基を有するポリヒドロキシ化合物およびその金属塩、 $Rf(CH_2OH)_2$ (ただし、 Rf : パーフルオロアルキル)等のポリオール化合物;

(3)トリアジンチオール、1,6-ヘキサンジチオール、4,4'-ジメルカプトジフェニル、1,5-ナフタレンジチオール等のポリチオール化合物;

等を挙げることができる。その他フッ素ゴム加硫剤として市販されているものも使用できる。媒体が有機溶媒の場合にはその有機溶媒に、水の場合には水に可溶なものをを用いることが好ましい。加硫剤は(a)のフッ素ゴム100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.5~5重量部用いる。

【0009】加硫を促進させるために任意的に加硫助剤を用いる。加硫助剤としてはDBU-b(ジアザビシクロウンデセンベンジクロライド塩)等の4級アンモニウム塩、DABCO(ジアザビシクロオクタン)等の3級アミン、トリフェニルホスフィンベンジクロライド塩等の4級ホスホニウム塩等を挙げることができる。加硫助剤は(a)のフッ素ゴム100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0.1~5重量部用いる。媒体が有機溶媒の場合にはその有機溶媒に、水の場合には水に可溶なものをを用いるのが好ましい。

【0010】本発明の組成物に用いる媒体としては有機溶剤および水が使用できる。ここに媒体とは本発明の組成物の他の成分を溶解または分散させる物質をいう。有機溶剤としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、トルエン、キシレン等の炭化水素類、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類を例示できる。有機溶媒は塗料組成物全体の重量を基準にして40~90重量%用いる。媒体として水を用いる場合にはフッ素ゴムやフッ素オイル等を水中へ分散させるため分散剤を用いる。分散剤としては、ラウリル硫酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、 ω -ハイドロパーフルオロアルキルカルボン酸塩などのアニオン系界面活性剤;ポリエチレングリコール誘導体、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール誘導体などの非イオン性界面活性剤;アルキルポリエチレングリコールエーテル、アルキルフェニルポリエチレングリコールエーテル、アルキルポリエチレングリコールエステル、エチレングリコール/プロピレングリコール共重合体、ポリエチレングリコールジアルキルエステル等の樹脂系分散剤を挙げることができる。水は塗料組成物全体の重量を基準にして30~90重量%用いる。分散剤は塗料組成物全体の重量を基準にして0.1

~10重量%用いる。

【0011】以上の成分の外に本発明の組成物は任意的にフィラー、着色剤、安定剤、受酸剤等のフッ素ゴム塗料用添加剤を加えてもよい。フィラーとしてはカーボンブラック、ホワイトカーボン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク等を例示できる。フィラーは(a)のフッ素ゴム100重量部に対し0~200重量部用いる。着色剤としては例えば酸化チタン、ベンガラ、複合無機酸化物等の無機顔料、フタロシアニン系、

ベリレン系等の有機(金属)顔料がある。着色剤は成分(a)のフッ素ゴム100重量部に対して20重量部以下用いる。安定剤は本発明の組成物の貯蔵中に加硫等の反応が起るのを防止するために加えるものである。安定剤としては酢酸等の有機酸、無水酢酸などの有機酸無水物等を例示できる。また加硫反応中に発生するフッ酸を受容する受酸剤を加えてもよい。受酸剤としては酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、ハイドロタルサイト等を挙げることができる。

【0012】さらに本発明の組成物を塗料として用いる場合において、基材との親和性を高める必要がある場合や、基材上に塗布する下塗り塗料との親和性を付与する必要がある場合、接着性付与剤を添加してもよい。例えば基材が金属、ガラス類である場合はシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等のカップリング剤を挙げることができる。また加硫剤の中で接着性を有するもの、例えばポリアミドアミン、フェノール樹脂なども添加量に応じて接着性付与剤としての役目を果たす。配合量としては(a)のフッ素ゴム100重量部に対して25重量部以下とする。25重量部を超えると加硫物の非粘着性が損われてしまうからである。

【0013】本発明の組成物は、すべての成分を含む一液型で調製し、貯蔵し、使用してもよいが、貯蔵安定の目的で二液型として調製、貯蔵し、使用の前に両液を混合して使用してもよい。二液型とする場合には、加硫剤、任意的に加硫助剤、および接着性付与剤並びに媒体の一部を含んでなる液(B液と呼ぶ)と、これ等以外の成分、すなわちフッ素ゴム、フッ素オイル、任意的に上記フッ素ゴム塗料用添加剤、および媒体の残りを含んでなる液(A液と呼ぶ)を別々に調製し、両液を混合して使用する。貯蔵安定性の観点からは二液型が好ましい。一液型とする場合には前記安定剤を用いることが好ましい。

【0014】次に本発明の組成物の調製方法について例示的に説明する。媒体として有機溶媒を用いる二液型の場合には、フッ素ゴム、フッ素オイル、並びに任意的にフィラー、受酸剤、着色剤をオープンロールまたはニードで混練しコンパウンドとする。これを有機溶媒にて溶解または分散し、必要により安定剤を加えてA液とする。一方加硫剤、任意的に加硫助剤、および接着性付与剤を有機溶媒に溶解してB液とする。一液型の場合には

はじめからA液とB液を混合して調製する。媒体として水を用いる二液型の場合には、フッ素ゴムを前記分散剤で水に分散させたフッ素ゴムの濃縮液を調製する。フッ素ゴムラテックスをそのまま使用してもよい。フッ素オイルは分散剤に用い攪拌機により乳化させておく。任意的に用いるフィラー、着色剤、受酸剤も分散剤によって予めミル分散させる。これらの液を混合し、必要ならば安定剤を加え、更に水で適当な濃度および粘度に調整してA液とする。一方別途に加硫剤および加硫剤の水溶液(加硫剤および加硫助剤が水溶性の場合)、または分散剤を用いた水系分散液(加硫剤および加硫助剤が水不溶性の場合)を調製し、必要ならば接着性付与剤を加えてB液とする。一液型の場合にははじめからA液とB液を混合して調製する。

【0015】本発明の第2の要旨は、上記塗料組成物を基材表面に塗布し、焼付けてなる基材の表面改質方法に関する。基材としては鉄、SUS、銅、アルミニウム等の金属類、ガラス、樹脂成形体、ゴム成形体、ガラス織布、天然繊維および化繊の織布等を用いることができる。先ず基材を十分に脱脂、洗浄し、基材の性質に応じて必要により下塗り塗料(プライマー)による塗装後、本発明の塗料組成物をスプレー、ディップ、フロー、スクリーンコーティング等の方法で塗布する。2液型の場合には塗布の直前に両液を混合して塗料用組成物とする。塗布後、水または有機溶剤を蒸発させるため100℃前後で予備乾燥を行う。その後150℃～250℃の温度で10～120分間焼成する。焼成中にフッ素ゴムの加硫、およびフッ素ゴムとフッ素オイルの結合が行われる。

【0016】本発明の塗料用組成物は耐熱性、耐溶剤・薬品性、非粘着性が要求される分野で基材の表面改質に利用できる。例えば複写機の定着ローラー、搬送用ベルト、織布に含浸させてなるシートやベルト、通常のフッ素ゴムが使われているリング、ダイヤフラム、耐薬品性チューブ、燃料ホース、エンジンヘッドガスケット等各種シール材の表面改質、さらにはフッ素ゴムの固着防止の目的でプレコートメタルにも応用できる。

【0017】

【実施例】

実施例1

フッ素ゴム(フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロペン/テトラフルオロエチレン共重合体)のラテックス液(ダイエルラテックス(商標登録)GL-152Aダイキン工業(株)製、フッ素ゴム濃度43%)100重量部に、末端が $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基に変性されたフッ素オイル(デナムSA、ダイキン工業(株)製)0.43重量部を界面活性剤(ノニオンHS-208(日本油脂(株)製)/ノニオンNS-204.5(日本油脂(株)製)=1/1混合物)0.17重量部により水0.69重量部に乳化分散させた液を加えてA液とした。一方ポリアミン系加硫剤

(エポメートF-100(油化シェル(株)製)とシランカップリング剤(日本ユニカー(株)製)の1/4重量比の混合物30重量部を水70重量部に溶解した液をB液とした。次にA液中のフッ素ゴム100重量部に対してB液を15重量部の割合となるように両液を混合した。混合液をシリコンゴム基材上にスプレー塗装した。80～100℃にて予備乾燥後、電気炉で200℃で60分間焼成し塗装サンプルを得た。塗装サンプルは空冷後フロン113で十分に洗浄し風乾した。得られたサンプルについて目視による外観観察、および接触角(対水および対n-セタン)の測定を行った。結果を表1に示す。

【0018】実施例2～4

実施例1で用いたダイエルラテックスGL-152Aを使用し、ラテックス中のポリマー分100重量部に対し、デナムSAを、2、5、および10重量部をそれぞれ実施例1と同様にして混合し、A液とした。実施例1と同じB液を実施例1と同様にA液と混合し、塗布サンプル作成並びに塗布サンプルの外観観察および接触角の測定を行った。結果を表1に示す。

【0019】比較例1

実施例1において、フッ素オイルを用いなかった以外は実施例1と同様にして塗料用組成物の調製、塗布サンプルの調製、並びに塗料サンプルの外観観察および接触角の測定を行った。結果を表1に示す。

【0020】比較例2

実施例2において末端に官能基を有するフッ素オイルの代わりに、官能基を有しないフッ素オイル(デナムS-45、ダイキン工業(株)製)を用いた外は実施例2と同様にして塗料用組成物の調製、塗布サンプルの調製、並びに塗布サンプルの外観観察および接触角の測定を行った。結果を表1に示す。

【0021】比較例3

実施例1において、フッ素オイルの代わりに、フッ素樹脂テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)(ネオフロンディスパージョンND-1、FEP含有量52重量%、ダイキン工業(株)製)を用いた。即ち、GL-152A100重量部に対し、ND-182.7重量部加え混合し、A液とした(これは、GLS-213、ダイキン工業(株)製の色ちがい品となる)。それ以外は、実施例1と同様にし、A液B液の混合、塗布サンプルの作成、並びに塗布サンプルの外観観察および接触角の測定を行った。結果を表1に示す。

【0022】実施例5

実施例1で用いたダイエルラテックスGL152Aを使用し、ラテックス中のポリマー分100重量部に対し末端が $-\text{COOH}$ に変性されたフッ素オイル(デナムSH、ダイキン工業(株)製)が2重量部となるよう該オイルを実施例1と同様な方法で加え、これをA液とし、実施例1と同じB液を用い同様に混合、塗装、乾

燥、焼成(200℃×30分)を行い物性を測定した。結果を表1に示す。 * 【0023】

* 【表1】

	添加物 (フッ素オイル)	添加量 ^{*1}	外観 ^{*2}	接触角(度)	
				水	n-セタン
実施例1	デムナムSA	1	○	113	59
実施例2	デムナムSA	2	○	113	62
実施例3	デムナムSA	5	△	111	60
実施例4	デムナムSA	10	×	110	63
実施例5	デムナムSH	2	○	110	61
比較例1	—	—	◎	104	39
比較例2	デムナムS-45	2	△	103	49
比較例3	FEP	100	△	111	45

*1 フッ素ゴム100重量部に対する重量部

*2 外観評価

◎ : 光沢あり優

○ : おおむね良好

△ : 少し突起またはザラツキ有

× : 突起多

【0024】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によればフッ素ゴムの特性を維持しながら基材に恒久的な非粘

着性(撥水撥油性)を付与し得る、フッ素ゴム塗料組成物を提供することができる。